methyl-bixins im Einklang steht. Der Mischschmelzpunkt der Dihydroverbindungen von (I) u. (II) liegt etwas niedriger als ihre eigenen Schmelzpunkte, aber unter Umstand ist die Identität beider Dihydrokörper kaum zu zweifeln.

Herr prof. Dr. P. Karrer, dem ich dafür besten Dank sage, hat mir mehrere Gramme labiles Bixins zur Verfügung gestellt. Einen Teil der Arbeit—über die Umlagerung von labilem Bixin mit Benzopersäure—hatte ich als sein Mitarbeiter im chemischen Institut der Universität zu Zürich ausgeführt. (Autoref.)

Eine Bemerkung über den Δ^{α} -Norlupinen-Ring.

von

Kyosuke TSUDA und Jiro YOKOYAMA.

[Aus d. Pharmazent. Inst. d. Kaiserl. Uniu., Tokio]

(Eingegangen am 20. März 1936)

Es ist wohl bekannt, dass Δ^{α} -Pipecolein und seine N-Alkyl- bzw. N-Aryl-Derivate beim Acylieren unter Kernaufspaltung in die entsprechende δ -Aminoketone übergehen.¹⁾

Diese merkwürdige Hydratation, die schon zur Konstitutionsermittlung von γ -Conicein grosse Rolle gespielt hatte,²⁾ wurde auch beim α -Matrinidin bemerkt.³⁾

¹⁾ Lipp: A. 289, 193

²⁾ J. v. Braun u. Steindorf: B. 38, 3094.

³⁾ H. Kondo, E. Ochiai. u K, Tsuda: B. 68, 1899;
K. Tsuda: B. 69, 430.

Der Δ^{α} -Norlupinen-Ring scheint also wie der Δ^{α} -Pipecolein-Ring verhalten.

Um das Δ^{α} -Norlupinen-Skelett im α -Matrinidin sicherer zu stellen, prüften die Verfasser diese eigentümliche Hydratation beim von ihnen synthetisch dargestellten Δ^{α} -1,3-Dimethylnorlupinen.⁴⁾ Beim Acylieren mit *p*-Nitrobenzoylchlorid nach Schotten-Baumann geht es zu prismatische Krystalle vom Smp. 95° über. Es besitzt eine Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_2O_4$ und gab ein Semicarbazon vom Smp. 173°.

Der Δ^{α} -Norlupinen-Ring erleidet also beim Acylieren die gleiche Ringaufspaltung wie der Δ^{α} -Pipecolein-Ring.

p-Nitrobenzoat: Prismen aus Aether, Smp. 95°. 3,837 mg Sbst.: 0,281 ccm N (17,2°, 766 mm)

$C_{18}H_{24}N_2O_4$ Ber. N 8,43 Gef. N 8,71

Semicarbazon: Smp. 173°. 3,211 mg Sbst.: 0,501 ccm N. (8°, 759 mm)

$C_{19}H_{27}N_5O_4$ Ber. N 18,00 Gef. N 18,55.

(Autorenref.)

⁴⁾ E. Ochiai, K. Tsuda u. J. Yokohama: B. 68, 2293

メトオキシル測定

物質	0.0315 g	AgJ	0.0359 g	CH ₃ O%	15.04
	C ₂₄ H ₂₈ O ₂ (OCH ₃) ₂ として理論数			„	15.12

この結果により本品は Dihydro-methyl-bixin なりと思惟す.

(於米澤高等工業學校)

 Δ^5 -Norlupinen 環に関する知見

津 田 恭 介
横 山 次 郎

(東京帝國大學藥學科藥化學教室)

(昭和 11 年 3 月 20 日受理)

Kyosuke Tsuda u. Jiro Yokoyama: Eine Bemerkung über
den Δ^5 -Norlupinen-Ring.

Δ^5 -Pipecolein 及び其の N-アルキル, アリル誘導體が氷溶液中核開裂して δ -アミノケトンに移行する事實は既に Lipp (A. 289, 198) に由り明かにされた處である. 之等の化合物は何れもアチル化に際し常に一分子の水を添加し且つケトン試薬と結合するアチル化成績體を生成する.

此の加水現象はアルカロイド構造研究に際し時として重要な役割を演ずるもので例へば δ -Conicein に於ける二重結合の位置決定の如き (J. v. Braun u. Steindorff: B. 38, 3094) 或はマトリンの分解成績體 α -Matrinidin (本誌 55, 1252; 56, 16) のアチル化成績體の性状より其の構造決定に重要な指針を発見したが如きである.

先に著者等は α -Norlupinon 環に對するグリニヤル反應に由り Δ^2 - α -Methylnorlupinen 誘導體を得た。(本誌 55, 1313) 此物は N-Alkyl- Δ^2 -Picolein 系統化合物と考へられるが故に此の種の化合物に上記の環開裂反應を驗し置く事は Norlupinan 系アルカロイドの構造研究上一資料なるべき事を信じ、此の期を利用して上記のアチル化反應を試み Norlupinen 環も同様の環開裂を行ふ事を確める事を得た。

即ち Δ^2 -1,3-Dimethylnorlupinen を P-Nitro-benzoylchlorid に由りアチル化すれば Fp. 95° の P-Nitrobenzoat を生成し、本物質は一分子の水を附加した組成を有し且 Fp. 173° の Semicarbazon を與へるが故に δ -アミノケトン化合物である事明かである。

實驗之部

P-Nitrobenzoat: Δ^2 -1,3-Dimethylnorlupinen 500 mg, P-Nitro-benzoylchloride 350 mg を以て Schotten-Baumann 法に由りアチル化を行ふ。析出する結晶をエーテルから再結晶すると Fp. 95° の稜柱晶を得る。

物質	3.837 mg	N	0.281 cc	(17° , 766 mm)	N	8.71%
						„ 8.43

$C_{18}H_{24}N_2O_4$ として理論値

Semicarbazon: 上記 P-Nitrobenzoat 100 mg, 鹽酸セミカルバチツト 35 mg を水溶性酒精溶液となし、醋酸曹達 35 mg を加へて三週間放置する。酒精を溜去し炭酸加里を加へて析出するセミカルバツォーンをクロロホルムに分取し、クロロホルム殘渣を酒精エーテルから再結晶する。Fp. 173°

物質	3.211 mg	N	0.501 cc	(8° , 759 mm)	N	18.55%
						„ 18.00

$C_{19}H_{27}N_5O_4$ として理論値

終に臨み奨励金を下附された日本學術振興會に對して厚く感謝の意を表する。